

USP 3,823,172

⑪ Int. Cl.²

C 07 B 1/00
C 11 C 3/12

⑫ 日本分類

16 A 0
16 A 012-1
19 D 3

⑬ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑭ 特許出願公告

昭50—9762

⑮ 公告 昭和50年(1975)4月16日

庁内整理番号 6227-43

発明の数 2

(全 6 頁)

1

⑯ 多不飽和結合を有する有機化合物の連続式および選択接触部分水素化法およびその装置

⑰ 特 願 昭44-16572

⑱ 出 願 昭44(1969)3月6日

優先権主張 ⑲ 1968年3月25日 ⑳ オーストリア国 ㉑ A2937/68

㉒ 発 明 者 ギュンテル・マクス・ロイテリッ
スイス国ブラッテルン・ツエー
ンシユトラーセ106

㉓ 出 願 人 ブス・アクチエンゲゼルシャフト
スイス国バーゼル・バルフェル
ラツツ6

㉔ 代 理 人 弁理士 曾我道照

図面の簡単な説明

第1図は環型反応器の形状における反応装置を示す図であり、第2図は第1図に示すインゼクタの強度を示す図である。

発明の詳細な説明

本発明は液体状態において触媒と混合され、多段中を順次に循環する多不飽和結合を有する有機化合物の連続式および選択的接触部分水素化法に関する。

均質の基体脂肪の本質的特徴は40℃以下の透明な融点におけるデイルテーション(dilatation)一温度曲線の傾斜角 α なる大きな角度によつて表わされる融解特性である。ある温度における脂肪の融解範囲すなわちデイルテーションは脂肪本体の固形成分および液状成分の間の比に依存し、従つて可塑性と因果関係にある。

他方において上記した要請に応じる固形成分と液状成分との間の比は水素と多不飽和脂肪酸との間の不均質触媒反応を、モノエン類の相当程度を高融点の完全に飽和した脂肪酸誘導体に変えることなしに、ある種の脂肪酸の多二重結合が複数段階で飽和されるように調節することができるか否

2

かに依存しているのである。選択的水素化はこのようにして達成されるのである。

しかし、これらの所望の主反応とは別に、二重結合の移動によつて完全に飽和した脂肪酸の融点よりも低い融点を持ちながら正常の室温においては固体である位置異性体および立体異性体を生ずる副反応が起る。これらの異性化は水素の消費なくして起り、これらはむしろ水素の不足によつて促進される。

従つてデイルテーション一温度曲線の傾斜角度が少くともその最終水素化段階においては大きいマーガリン脂肪の製造のための慣用の反応方法は完全に水素化された脂肪酸の生成を大巾に除くように期待される操作条件が好まれるが、このような条件は不幸にも上記した副反応を促進するのである。反応の所望の遂行の結果はヨウ素価の測定に関連して測定することができ、飽和脂肪酸と異性化した直鎖脂肪酸との正確な比較はデイルテーション一温度曲線の大きな傾斜角によつて表わされるのである。

選択性は触媒表面上に化学吸着された水素と化学吸着されたポリエンの比によつて大きく影響されることは既知である。この理由のために好適な触媒のはかに($\text{CH}_2/\text{C油}$)触媒比をできるだけ低く保つために特別の条件が選ばれていたのである。低い反応温度よりもむしろかなりの反応温度と中位の圧力とが施され、とりわけ反応成分の余りにも大きな混合強度は増大した物質移動抵抗により($\text{CH}_2/\text{C油}$)接触の相対的減少になるから避けられたのである。

しかしこの一般的な慣用の操作は反応期間が長い不便があり、こうして魚油の場合に70ないし90のヨウ素価の差を与えるようなヨウ素価を大きく減少させることが必要である場合には選択的水素化の連続式実施は不経済となるのであらう。例えば連続式水素化の既知の一方および装置はガス空間と自由に連絡している特殊の混合室内で

3

循環して回る不均質液相を泡立てることから成る。良好な選択性を持つためにはこの装置は慣用のかきまぜ機によつて与えられる混合強度を甚だしく超えることができず、その結果ヨウ素価における上述した減少は普通の操作条件の下では不経済な循環速度に於てのみ得られるのである。その上四方八方からの水素の進入は水素の調節された適用量を妨げる。水素雰囲気中にノズルによつて不均質液体を噴霧するか或はうず巻きポンプ中で水素と液相とを乱流混合するような反応体の一層強烈な混合を必要とする他の方法は選択性が不十分なために実際上の重要性を得ることはできなかつたのである。

本発明方法は各段階においてかつ各循環期間中に反応混合物中に短期間の大きなせん断力を発生させて物質移動抵抗を除去し、この反応混合物に調節量の水素を供給し、各段階の循環速度および温度を別個に調節し得るものとなし、ガスクッションの全圧、反応圧力および全加工原料の量を調節することから成る。

本発明の他の面によれば有機化合物の連続式および選択的接触部分水素化用装置は多段反応装置好ましくは環状反応器から成り、前記複数段の各々には処理されるべき物質が横断方向に流れる反応室、該反応段階の各々に対する循環導管、該反応段階に具備され、循環導管の入口末端に連結されたインゼクタ、該インゼクタを収容する吸引室および予め定めた圧力の下に予め定めた量の水素を供給する吸引室中に開口している導管とが含まれる。

反応室の中央下部は流れの通路を備えた隔壁によつて複数区劃に小区分され、吸引室はその中央区劃領域内に配置される。

新鮮な水素を供給する導管は吸引室領域における隔壁上の空間中に開口することができ、該供給導管は容積計および調節弁を備えている。

本発明によつて提唱される方法により有機化学の分野において選ばれた結合において予め定めた部分水素化を得るのに多方面に亘り有利に適用することができる。下記において1例としてオレフィン性二重結合の連続式部分水素化について説明する。本発明方法により達成される進歩はこの場合にはマーガリン製造用の基本的脂肪によつて満足される諸要求に合う予め定めた製品のような多

4

一不飽和脂肪酸誘導体の二重結合の水素化によつて殊に容易に示すことができる。

実際には本発明により提唱される方法は部分水素化用に運転される環状型カスケード式反応器により、得られる脂肪がそれらの物理的および化学的性質により、とりわけ大きな傾斜角を持つデラレーション-温度曲線によつてマーガリン用の高級基本脂肪として使用することができるような具合に遂行され、更に製品の生産高が大きく、かつ経済的であり、ヨウ素価の70単位よりも多く減少することによつて推量される二重結合の飽和が測定されるのである。

添付の図において第1図は環状反応器の形をなした反応装置の一段階を示す。図中に1と名付けるものは反応段階であり、これを通つて処理されるべき物質が横断方向に流れる。触媒と混合された反応液体は導管16を通して前記したカスケード中に導入され、生成物は導管17を通してカスケードから排出される。段階1は開口部14を持つ隔壁9によつて隣接する室から分離され、該開口部によつて個々の段階の間に連通が与えられる。

循環導管18は循環ポンプ2によつて処理されるべき物質が段階1の最下部でかつ下方に向いたテーパを持つ部分19から吸引され、その上部に具えられた開口部20を通して段階1に戻るようにならに段階1に連結されている。冷却器3が導管18中で循環ポンプ2の上流側に配置され、予熱器4が循環ポンプ2の下流側に配置されている。開口部20に連結してインゼクタ5があり、その吸引部分け室12によつて囲まれ、インゼクタのノズル5は2個の垂直隔壁9の間の空間中に延伸している。

更にガス循環導管21が室12を囲む空間22と室12の内部とを連絡するように配置される。容積計10および調節弁11とが該循環導管21中に配置されており、そのほかの弁が数字23によつて示されている。

新鮮な水素は導管15を通して供給され、これもまた容積計6および調節弁7を含んでいる。

懸濁した触媒を含む液相は循環ポンプ2によつて段階1のテーパ付き部分19から冷却器3を経て吸引され、最初の運転または弱い発熱反応にのみ必要とされる予熱器4を経てインゼクタ5を通して供給される。反応に必要とされる水素量はガ

5

スクツシヨン8からガス気密のように密封され、かつ容積計10および調節弁11を通して循環系から水素を供給されている吸引室12からインゼクタ5によつて吸引される。残余のガス室から密封された吸引室12を使用することによつて各反応環について別個に調節しうるそして制御できる量で、その量が液体の循環とは無関係な量の水素が進入するのを可能となす。従来知られた構造では全反応段階に共通なガスクツシヨンは混合室に容易に入ることができ、その結果個々の混合室への独立した供給は不可能である。何となれば循環系からの水素の中央の進入を絞れば不足量は該供給に影響を与える可能性なしにガスクツシヨンから自動的に供給されるからである。

共通のガスクツシヨン8を収容する空間22は導管15を通して新鮮な水素を直接に供給され、クツシヨン8の圧は一定に保たれる。

インゼクタの使用は反応速度を異常に増大させ、インゼクタにおける大きなセン断力の発生は物質移動抵抗を大部分除去するのに適合している。高セン断力の好ましい効果は極めて短い有効時間に基ずく。これらのセン断力が反応液体に循環毎に各反応環において施される。更に個々の反応環の各において水素の制御された量が別個に加えられ、その水素の附与は液体の循環とは無関係に制御されているのである。

例

脱酸し予備漂白した、初期ヨウ素価147を持つ魚油を4段階オスケーード式環型反応器を通して1時間100ℓの加工原料の割合で、循環比 $m=80$ で通過させた。循環比「 m 」とは1時間当り循環された量と1時間当りの加工原料との間の比を意味するものとする。各環の反応温度は160ないし190℃の範囲内にあり、その結果各反応段階は実質上同じ変換率であつた。この操作は特に等しい触媒の効力を生じた。得られた生成物の諸指標は下記の表に示す通りである。

6

表

	魚	油
	非水素化	水素化
ヨウ素価(投入側)	147	147
ヨウ素価(生産物側)	—	77
酸 価	0.4	0.4
「すべり落ちる」融点℃	—	31.3
透明な融点℃	—	35.3
凝固点℃	24.9	26.0
デヒラレーション10℃	—	103.7
20℃	—	69.0
25℃	—	50.7
30℃	—	27.0
35℃	—	5.9
40℃	—	1.5
トランス異性脂肪酸	7	4.5

このような環型をなした慣用の混合室を使用する場合上述の装置で得られたのと同じ反応器効率 $m=400$ の循環比と2倍の操作圧力とを使用し得ることができる。しかし $m=400$ という循環数は1日当り約100トンの大装置については経済的にこれを用いることはできないのである。

さらに反応器環における連続式循環は有利な混合効果を与える。インゼクタの高度な強度は第2図から推論することができる。この図はまた魚油(初期ヨウ素価147、最終ヨウ素価77)の水素化に対して一般に比較値の $\frac{1}{10}$ に減少された反応時間が同じ反応条件の下で全体でヨウ素価70の減少を伴つて達成され得ることを示している。

他の魚油脂肪の一連の部分水素化も77ないし78のヨウ素価を生じ、20℃におけるデヒラレーションは少くとも57.5で、30℃においては27.5よりも大きくなく、40℃以下の透明融点を得られたことを注目すべきである。

4個の反応器環を含むカスケードの連続式運転はもしインゼクタの上流側の圧力が水素のガスクツシヨン圧力に關して2.5気圧(1平方インチ当

7

り3.5.5.6ポンド)で、吸引圧力が約0.8気圧(1平方インチ当り11.4ポンド)であり、同時に完全なカスケードに対して循環数「m」が70以上好ましくは100に調節され、反応温度が160ないし190℃に保たれるならば確保される。反応液に関して0.04ないし1%のニッケルの範囲における市販のニッケル触媒が使用された。

最後に上記により提唱した装置に関連した上述の方法によつて下記の利点を得られることに注目すべきである。

液体が比較的少容積であることは濃度と温度との均一な分布を与える連続式に配置されたかきまぜ式容器から得られる利益と同様な利益を生じ、その利益に本発明では管状反応器の比較的短い滞留時間範囲が組合わさるのである。反応室の循環比「m」は広い範囲に亘つて実現することができ、その結果油脂の水素化以外の他の多くの化学反応に容易にそして最適のように適合させることができる。大量の熱さえも効果的に放出できると、流れの方向に沿つて温度を自由に選択できる外形、特殊な混合ノズルによる不均質反応の場合での物質移動抵抗の広汎な除去は本発明方法のさらに利点とするところである。

水素化の選択性と度合とは処理すべき化合物に従つて容易にかつ確実に調節することができる。最終生成物の再現性ある一定の物理-化学的特性が得られる。

ガスクツションを形成するガスは多かれ少かれ二次的に反応に関与する型のガスまたは蒸気であることができ、その場合には新鮮な水素を当然吸

8

引室12に直接供給するものとする。

本発明は本発明の精神および本質的な特徴から逸脱することなく他の特定の形に具体化することができる。従つて本明細書に記載の具体化例はすべての点において説明のためのもので、これに制限するものではなく、特許請求の範囲に示す本発明の範囲および特許請求の範囲に記載の発明と同効物の意義および範囲に入り来るすべての改変も本発明に包含されるものである。

10 ⑦特許請求の範囲

1 液体の状態において触媒と混合し、順次複数段階において循環する多不飽和結合を有する有機化合物の連続式および選択的部分水素化を行う方法において各段階において反応混合物中に短期間の大きなせん断力を発生させて物質移動抵抗を除去する工程と、反応混合物に制御された量の水素を供給し、各段階の循環速度と温度とを別個に調節し得るものとなし、ガスクツションの全体の圧力および全加工原料の量を制御する工程とから成る前記方法。

2 多段反応装置の各段階が反応室(この反応室を通して処理されるべき物質が横断方向に流れるものとする)、前記各反応室に対する循環導管、前記反応室に備えられ、前記循環導管の入口末端に連結されたインゼクタ、前記インゼクタを収納する吸引室および予め定めた圧力の下で予め定めた量の水素を供給するための前記吸引室中に開口した導管を含むことから成る有機化合物の連続式選択的接触部分水素化用装置。

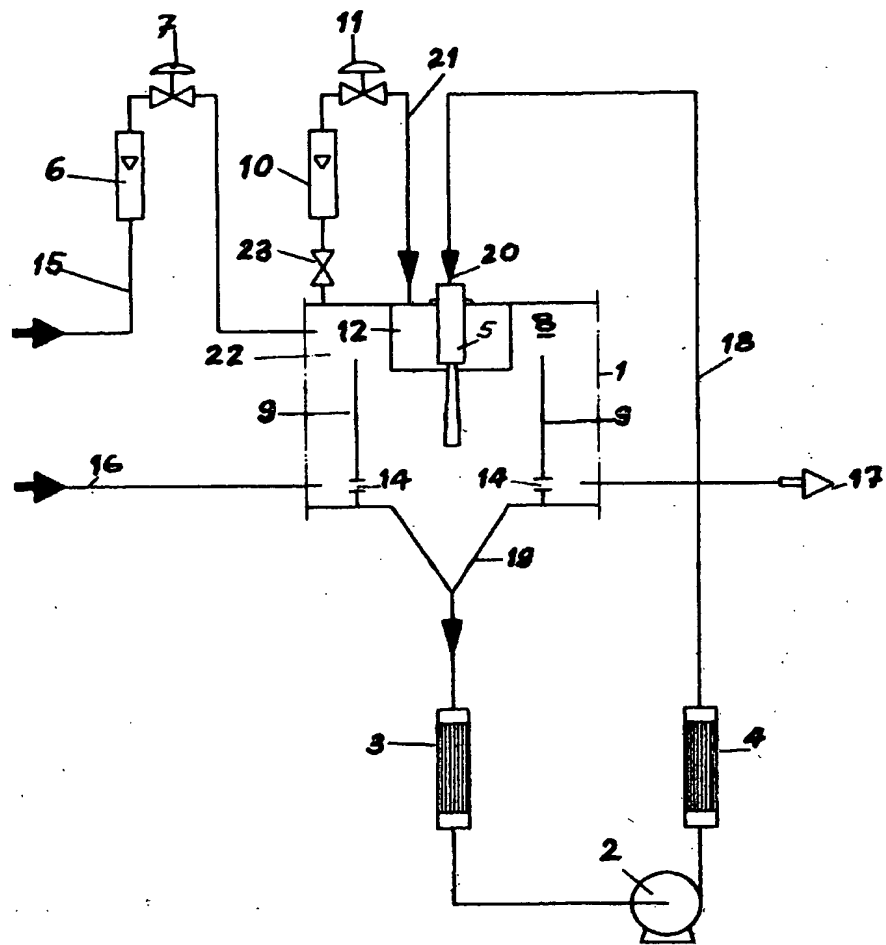


FIG. 1

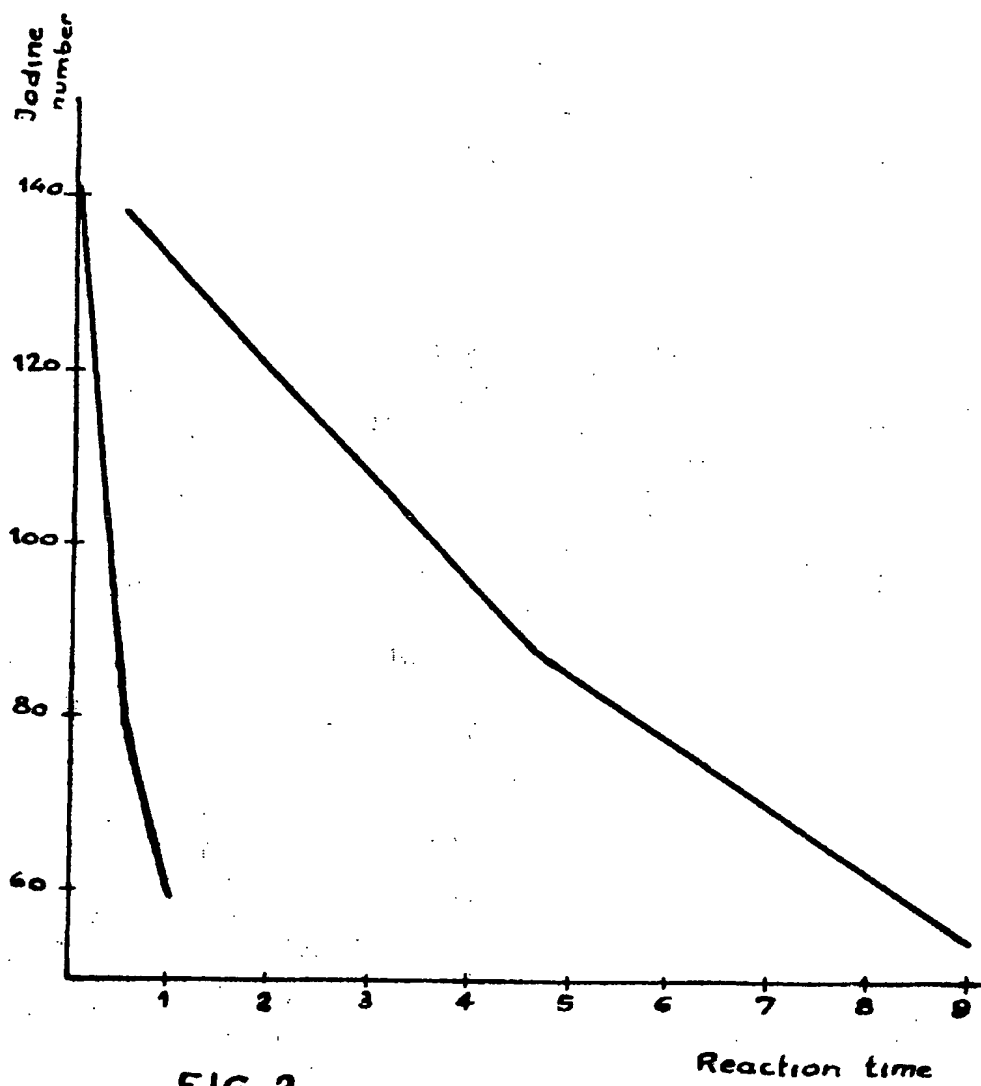


FIG.2